

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

№ 9

1964

УДК 678.01:53+678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО
ТРЕТИЧНОГО ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА

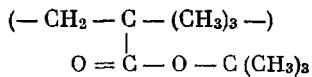
Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн

Исследования структуры и конформации стереорегулярных полимеров в настоящее время проводятся различными методами. К числу их относится определение размеров, дипольных моментов и оптической анизотропии макромолекул в растворе. Одним из основных вопросов, который рассматривается при исследовании стереорегулярных полимеров, является изучение влияния микротактичности на заторможенность внутреннего вращения и конформация полимеров в растворе.

Различие в свойствах стереоизомеров было получено при изучении оптической анизотропии на примере полистирола [1], полиметилметакрилата [2], нормального полибутилметакрилата [3] и дипольных моментов полиметилметакрилата [4] и поли-*n*-бутилметакрилата [5]. В то же время изучение размеров не выявило какого-либо заметного различия в поведении стереоизомеров за исключением исследования полиметилметакрилата в ацетоне [6]. Как указывалось ранее, изучение размеров и дипольных моментов дает возможность судить о заторможенности внутреннего вращения и, следовательно, конформации макромолекул в растворе. Однако в то время как на размеры макромолекул в растворе оказывает влияние взаимодействие дальнего порядка, величина дипольного момента в основном определяется взаимодействием ближнего порядка [7]. Этим, по-видимому, можно объяснить то обстоятельство, что изучение дипольных моментов выявляет различие между стереоизомерами и является в данном случае более чувствительным методом к наличию микротактичности, чем исследование размеров, где это различие может быть выявлено только в идеальном растворителе.

Данная работа является продолжением исследования влияния микротактичности на молекулярное взаимодействие и заторможенность внутреннего вращения методом дипольных моментов на примере третичного полибутилметакрилата.

В случае третичного полибутилметакрилата представляло интерес изучить влияние массивной группы на конце бокового радикала на конформацию различных стереоизомеров. Структурная формула химического звена имеет следующий вид:



Методика измерения и образцы

Определение дипольных моментов стереорегулярного и атактического третичного полибутилметакрилата было проведено в растворах в бензоле при 20°. Методика измерения и расчет остаются теми же, что и в работе [5], где исследовался нормальный полибутилметакрилат.

Нами были изучены три образца третичного полибутилметакрилата, один из которых является атактическим, а два других, исходя из условий проведения катализической полимеризации, должны иметь структуру стереорегулярного типа. Кроме того, в работе было проведено исследование дипольного момента третичного бутилметакрилата, что связано с необходимостью оценки полярности химического звена в полимере *.

Результаты работы и их обсуждение

Как известно, эффективный дипольный момент, рассчитанный на звено макромолекулы полимера, зависит от заторможенности внутреннего вращения в полимерах и связан с конформацией макромолекулы [8].

Величина эффективного дипольного момента $\mu_{\text{eff}} = \mu_0/g$ определяется, с одной стороны, полярностью данного звена, а с другой,— внутримолекулярным взаимодействием ближнего порядка, которое характеризуется величиной корреляционного параметра g . Полярность звена молекулы третичного полибутилметакрилата μ_0 определялась при изучении дипольного момента мономера третичного бутилметакрилата. Следует отметить, что наиболее близким соединением, соответствующим строению звена третичного полибутилметакрилата, является молекула гидрированного мономера. Однако, как это было показано при систематическом изучении полимеров гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты [9], дипольные моменты мономеров и их гидрированных соединений совпадали в пределах погрешности измерения.

Дипольный момент мономера третичного бутилметакрилата измерялся в бензole при 20° по методу полярных растворов Дебая. Расчет был проведен по методу Кумлера по экспериментальным зависимостям диэлектрической проницаемости и удельного объема от концентрации [10]. Ниже приведены полученные экспериментальные данные:

$w_2, \%$	0,840	1,264	1,750	2,150	2,950
ϵ	2,305	2,317	2,331	2,340	2,363
$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	0,8788	0,8788	0,8789	0,8788	0,8789

Величины, по которым рассчитывался дипольный момент мономера, следующие:

$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	0,8779
n_D	1,4150
R	40,55
μ_0	1,95 D

Полученное значение дипольного момента третичного бутилметакрилата ($\mu_0 = 1,95 \text{ D}$) несколько выше, чем в случае нормального бутилметакрилата или бутилового эфира изомасляной кислоты (гидрированного мономера нормального бутилметакрилата ($\mu_0 = 1,88 \text{ D}$)).

Расчет дипольных моментов полимеров осуществляли по формуле Фрёлиха — Букингейма, приведенной к бесконечному разбавлению, по концентрационным зависимостям диэлектрической проницаемости и удельного объема [10]. Полученные данные приведены в табл. 1. Плотность и показатель преломления атактического полимера и стереоизомеров при 20° практически не отличаются друг от друга и составляют $\rho = 1,02 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D = 1,474$.

В табл. 2 приведены результаты расчетов эффективных дипольных моментов и параметров корреляции атактического третичного полибутилметакрилата и стереоизомеров. Для сравнения в таблице даны результаты полученные для *n*-ПБМА.

Сопоставляя полученные данные, следует отметить следующее. В полимере атактического строения при переходе от нормального к изосоединению внутримолекулярное взаимодействие не меняется. Это следует из

* Мономер и полимеры были синтезированы в лаборатории А. А. Короткова ИВС АН СССР.

того обстоятельства, что корреляционные параметры для *n*-ПБМА и трет. ПБМА имеют примерно одно и то же значение.

Полученные результаты согласуются с полученными ранее данными об исследовании дипольных моментов [12] и размеров [13] полимеров гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты, где было показано, что с изменением строения бокового радикала конформация макромолекулы в растворе не меняется.

Таблица 1

Зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объема растворов третичного полибутилметакрилата в бензole от концентрации при 20° С

Атактический			Стереоизомер I			Стереоизомер II		
w ₂ , %	ε	ρ, ε/cm ³	w ₂ , %	ε	ρ, ε/cm ³	w ₂ , %	ε	ρ, ε/cm ³
1,12	2,302	0,8803	1,02	2,308	0,8805	1,01	2,303	0,8803
1,45	2,310	0,8810	1,49	2,318	0,8811	1,45	2,313	0,8807
1,89	2,317	0,8814	2,01	2,332	0,8818	1,98	2,321	0,8814
2,56	2,329	0,8825	2,13	2,333	0,8820	2,35	2,331	0,8822
3,02	2,336	0,8832	2,47	2,339	0,8824	3,01	2,342	0,8831
3,63	2,345	0,8840	3,00	2,354	0,8830			

Наиболее интересные данные получены при исследовании дипольных моментов стереоизомеров третичного полибутилметакрилата. Дипольный момент стереоизомера (I), у которого по условиям полимеризации предполагается изотактическая структура, значительно больше, чем для атактического полимера. Различие в этих величинах гораздо больше, чем было

Таблица 2

Дипольные моменты и параметры корреляции стереоизомеров *n*-ПБМА и трет. ПБМА

Вещество	μ ₀ , D	μ ₀ Ф		g		
		атактический	I	II	атактический	I
<i>n</i> -ПБМА	1,88	1,46	1,52	1,46	0,60	0,67
трет. ПБМА	1,95	1,54	1,73	1,63	0,62	0,79

получено ранее как для полиметилметакрилата [4], так и для *n*-полибутилметакрилата [5]. Изменение величины дипольного момента в изотактическом полимере, по сравнению с атактическим, свидетельствует о различных условиях внутреннего вращения в этих соединениях. Увеличение корреляционного параметра *g* характеризует ослабление внутримолекулярной корреляции, что должно приводить к увеличению гибкости в цепях данного стереоизомера. Относительно высокое значение *g*, по сравнению с соответствующей величиной для атактического полимера, свидетельствует о более свободной ориентации боковых полярных радикалов, что связано с уменьшением дипольного взаимодействия между соседними звеньями. Это обстоятельство может быть связано с увеличением расстояния между полярными группами в стереоизомере. Наличие массивного бокового привеска в изосоединении приводит к тому, что образование регулярной структуры изотактического типа возможно при большем разделении полярных групп, чем это имеет место в *n*-полибутилметакрилате.

Заслуживает внимания и то обстоятельство, что при исследовании стереоизомера II было получено значение дипольного момента, отличное

от дипольного момента как атактического полимера, так и стереоизомера I. Первоначально предполагалось, что, исходя из условий полимеризации, стереоизомер II должен иметь структуру синдиотактического типа. В случае полиметилметакрилата и *n*-полибутилметакрилата свойства синдиотактических полимеров не отличались от свойств полимеров атактической структуры [4, 5]. Для третичного полибутилметакрилата величина дипольного момента стереоизомера II имеет промежуточное значение между величинами для атактического и изотактического полимеров. Одним из возможных объяснений наблюдаемого явления может быть то обстоятельство, что стереоизомер II имеет промежуточную структуру, построенную из чередующихся блоков изотактического и атактического строения.

Выводы

1. Проведено исследование дипольных моментов третичного полибутилметакрилата атактического строения и его стереоизомеров.
2. Изучение дипольного момента изотактического третичного полибутилметакрилата показало, что величина дипольного момента изотактического полимера значительно превышает дипольный момент полимера атактического строения. Это обстоятельство свидетельствует о различных условиях внутреннего вращения в этих соединениях и ослаблении внутримолекулярной корреляции в полимере изотактического строения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, **127**, 840, 1959.
2. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960.
3. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., **4**, 577, 1962.
4. R. Basskai, H. Rohe, J. Polymer Sci., **42**, 151, 1960.
5. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., **4**, 1379, 1962.
6. S. Krause, E. Cohn-Ginsberg, Polymer, **3**, 565, 1962.
7. M. Shima, J. Polymer Sci., **56**, 213, 1961.
8. О. Е. Птицын, Т. М. Бирштейн, Ж. техн. физ., **24**, 1998, 1954.
9. Л. Л. Бурштейн, Диссертация, ИВС, 1957.
10. I. Halverstaat, W. Kimpler, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2988, 1942.
11. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Успехи физ. наук, **74**, 3, 1962.
12. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Ж. техн. физ., **29**, 192, 1959.
13. S. Chinai, R. Samuels, J. Polymer Sci., **19**, 463, 1956; S. Chinai, R. Guzzi, J. Polymer Sci., **21**, 417, 1956; S. Chinai, J. Polymer Sci., **25**, 413, 1957.

DIPOLE MOMENTS OF STEREOREGULAR POLY-TERT.BUTYLMETHACRYLATE

G. P. Mikhailov, L. L. Burstein

Summary

A study has been carried out of the dipole moments of atactic poly-tert.butylmethacrylate and its stereoisomers. A difference has been found to exist between the dipole moments of the atactic and stereoregular polymers. The results lead to the conclusion that the intramolecular correlation and hindrance to internal rotation vary with the various stereoisomers.